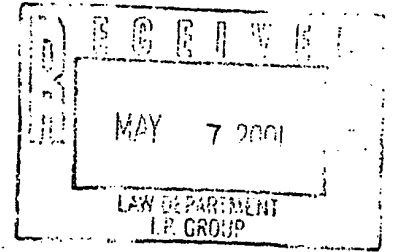


Japanese Kokai Patent Application No. Hei 10[1998]-139920



Job No.: 397-82526

Ref.: RMA/mrf-MENASHI

Translated from Japanese by the Ralph McElroy Translation Company  
910 West Avenue, Austin, Texas 78701 USA

JAPANESE PATENT OFFICE  
PATENT JOURNAL (A)  
KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 10[1998]-139920

Int. Cl. <sup>6</sup> :	C 08 K	3/04
	C 08 L	101/00
	C 09 C	1/56
Filing No.:	Hei 8[1996]-296335	
Filing Date:	November 8, 1996	
Publication Date:	May 26, 1998	
No. of Claims:	5 (Total of 9 pages; OL)	
Examination Request:	Not filed	

METHOD FOR THE MANUFACTURE OF CARBON BLACK-CONTAINING MOLDED  
BODY

Inventors:	Hiroshi Fukuyama Mitsubishi Chemical Co., Ltd. Kurosaki Business Office 1-1 Shiroseki, Kurosaki, Nishi-ku, Yawata, Kita-Kyushu
	Michihiro Ikeda Mitsubishi Chemical Co., Ltd. Kurosaki Business Office 1-1 Shiroseki, Kurosaki, Nishi-ku, Yawata, Kita-Kyushu
	Masa Hashiguchi Mitsubishi Chemical Co., Ltd. Kurosaki Business Office 1-1 Shiroseki, Kurosaki, Nishi-ku, Yawata, Kita-Kyushu

Applicant

000005968

Mitsubishi Chemical Co., Ltd.  
2-5-2 Marunouchi, Chiyoda-ku,  
Tokyo

Agent:

Akemori Hasegawa, patent attorney

[There are no amendments to this patent.]

### Abstract

#### Objective

To obtain a carbon black-containing composition with excellent dispersibility.

#### Constitution

A method for the manufacture of a carbon black-containing molded body characterized by the fact that, after premixing of 0.5-50 parts by weight of an organic compound and/or its polymer and 50-99.5 parts by weight of carbon black, it is molded under pressure at 1-500 kgf/cm<sup>2</sup>.

### Claims

1. A method for the manufacture of a carbon black-containing molded body characterized by the fact that, after premixing of 0.5-50 parts by weight of an organic compound and/or its polymer and 50-99.5 parts by weight of carbon black, it is molded under pressure at 1-500 kgf/cm<sup>2</sup>.
2. The method for the manufacture of a carbon black-containing molded body described in Claim 1, in which the organic compound and/or its polymer is a substance having an oxygen-containing functional group and/or a basic functional group.
3. The method for the manufacture of a carbon black-containing molded body described in Claim 1 or 2 characterized by the fact that, after premixing of 0.5-50 parts by weight of a solution obtained by the dissolution of an organic compound and/or its polymer having an oxygen-containing functional group and/or a basic functional group in water or an organic solvent and 50-99.5 parts by weight of carbon black, it is molded under pressure at 1-500 kgf/cm<sup>2</sup>.
4. The method for the manufacture of a carbon black-containing molded body described in any of Claims 1 through 3 characterized by the fact that, after prewetting of 50-98 parts by weight of carbon black with 2-50 parts by weight of an oil and/or a liquid resin, it is molded under pressure at 1-500 kgf/cm<sup>2</sup>.

5. The method for the manufacture of a carbon black-containing molded body described in any of Claims 1 through 4 characterized by the fact that, after prewetting of 50-89 parts by weight of carbon black with 11-50 parts by weight of water, it is molded under pressure at 1-500 kgf/cm<sup>2</sup>.

#### Detailed explanation of the invention

[0001]

#### Technological field of the invention

The present invention relates to a method for the manufacture of a carbon black-containing molded body with excellent dispersibility, by pressure molding of a carbon black containing composition obtained by premixing of a resin, a rubber, a variety of additives or other organic substances and carbon black.

[0002]

#### Prior art

Furnace black, produced by the furnace process developed by Philips in 1942 and characterized by spraying a feed oil into a furnace heated above 1300°C, has excellent productivity characteristics such as a high yield. At the same time, a material with a small particle diameter and structure can be obtained. It increases the blackness of ink and exhibits excellent usefulness. At present, it constitutes most of the carbon black on the market. On the other hand, dispersion into a vehicle is often difficult because the furnace black obtained by the furnace process has a small particle diameter, a small structure, and little surface-adsorbed substance.

[0003]

As a method for the uniform dispersion of carbon black in a rubber or a resin, the conventional masterbatch method is available. Typically this involves a material obtained by premixing of a vulcanizing agent, a vulcanization accelerator, an adulteration inhibitor, a coloring agent, other blending chemicals, or a portion of blending agents with poor mixing dispersibility at a specific ratio in raw rubber. By the further dispersion of this masterbatch in a specific amount of rubber, the dispersibility of the added chemicals can be increased. Masterbatching also has the advantage of enabling the accurate mixing of these chemicals in blending ratios. Masterbatching can be broadly classified into two methods. One of them is a dry process method by which carbon black is dispersed in rubber with a Banbury mixer, a kneader or other kneading machines. The other one is a wet process method by which a carbon black slurry

is added to a rubber cement in a state of the dissolution of rubber in a latex or a solvent to cause co-solidification.

[0004]

The appearance of the carbon black masterbatch is due to a patent on the wet process method based on natural rubber latex filed in 1922. However, due to deterioration and other problems during storage, it did not reach practical production. In World War II, a major effort was made to develop SBR in order to maintain rubber raw materials in the U.S.A. With the start of SBR production, research on masterbatching by the wet process method was also carried out. In 1944, the masterbatch wet process method using a dispersant was produced. However, since a dispersant was used, wear resistance deteriorated somewhat in comparison to that for a solid mixed rubber and the demand also decreased gradually. In 1953, a method for the manufacture of a wet process carbon black masterbatch without using a dispersant was investigated by Columbian Carbon Co. This has been used for production up to now. However, since the complexity and treating costs have increased in the manufacture of masterbatches of a variety of required qualities, it has not become mainstream worldwide.

[0005]

Furthermore, the masterbatch dry process method was started in the rubber dyeing industry in 1947. Several companies joined the dry process masterbatch industry from 1963 to 1967. However, it had the same problems as in production by the wet process method. It did not become mainstream for carbon black distribution. On the other hand, common problems with carbon black include problems in dust formation characteristics, pollution characteristics and so on because of the small particle diameter and low bulk density. There are also major environmental problems in usage and transportation. In particular, furnace black manufactured by the furnace process exhibits an extremely low bulk density approximately 0.1 g/cc immediately after manufacture. Because of this low bulk density, packaging costs, warehouse fees, and transportation costs by truck, cargo, and ship increase. Dust formation is also high during circulation and usage, and the environment is easily polluted.

[0006]

In order to solve these problems, the dry process granulated product and the wet process granulated product generally called beads have been used. The beads have a bulk density of 0.3-0.5 g/cc, which is considerably higher than that of untreated carbon black. However, the inhibition of dust formation during measurement or the inhibition of the pulverization of the granulated material during transportation cannot be said to be sufficient. Furthermore,

dispersibility in varnish as a vehicle in ink is poor due to granulation. There are cases in which the beads cannot be used. According to the discovery of the present inventors in relation to this, it is believed that the dispersibility is poor because the beads are granulated while carbon black particles having a long structure become intertwined.

[0007]

Furthermore, in Japanese Kokai Patent Applications Nos. Hei 2[1990]-142858 and Hei 3[1991]-193129, an attempt was made to improve the initial dispersibility with the ink vehicle by using carbon black subjected to compression granulation into flakes with a roller compactor as the pigment. Nevertheless, even for the carbon black granulated flakes obtained in this manner, pulverization during usage and inhibition of powder formation are insufficient. Furthermore, the space between carbon black granules inevitably remains approximately 40-50%. Therefore, even if the apparent bulk density of the granulated material is lowered, in fact, the density of the granulated material itself is 1.8-2 times that. Thus, a decrease in bulk density makes it difficult to maintain dispersibility in ink to a sufficiently level.

[0008]

As described above, handling characteristics, that is, ease in handling, of carbon black, especially furnace black that can be made with a small particle diameter, and dispersibility with a vehicle have an antinomic relationship. It has been considered to be extremely difficult to solve the handling characteristics and dispersibility simultaneously. For example, in the "Carbon Black Handbook," 3rd Edition (p. 563) compiled by The Carbon Black Association, it is described that "The development of carbon black low in pollution and excellent in handling characteristics as well as easily dispersible carbon black for further improvement in the production and the quality of ink has apparently become a major need. Handling characteristics and dispersibility of carbon black have an antinomic relationship. Improvements exceeding the frontiers of interfacial chemistry, rheology, carbon black state or packaging, shipment state and so on are required." As shown by this, in the carbon black industry, it has been widely recognized that it is extremely difficult to solve the handling characteristics and dispersibility simultaneously. Conventionally, a variety of proposals have been made. However, there are no cases in which both problems have been solved simultaneously.

[0009]

Therefore, products in powder or granular form are still being distributed. It has been impossible to solve the dust formation and other problems described previously. In other words, attempts to improve storage and transportation costs, handling and environmental safety have

only led to the discovery of degraded characteristics upon use of the carbon black in a variety of compositions. This is unsatisfactory and in fact unacceptable commercially.

[0010]

Problems to be solved by the invention

As shown previously, even at present, the dispersion of carbon black in a variety of vehicles is very expensive. Carbon black processors have continuously sought ways to shorten the dispersion time. The present invention has been achieved as a result of zealous investigations on a method for improving upon these problems, without damaging the effectiveness in dust formation inhibition due to molding processing, as well as for effective dispersion in a variety of dispersing media in a shorter time.

[0011]

In other words, the present invention has the objective of providing carbon black without the typical pollution characteristics but with characteristics of being easily dispersed. However, as described in Introduction to Dispersion Technology (issued by Nikkan Kogyo Shinbun Sha) and other sources, it has been generally said that the dispersion of carbon black in a vehicle is significantly affected by the wetting of the surface by a resin, a varnish, a solvent or the like after the coarse crushing of carbon black, the elimination of agglomeration of carbon black due to a external forces after wetting, the adsorption of a dispersible varnish or dispersant on the carbon black surface, and stabilization so that the carbon black, once free, does not agglomerate.

[0012]

As a result of carrying out a variety of investigations in order to improve the dispersibility of carbon black, the present inventors discovered that it is effective to wet the carbon black surface by contacting the carbon black surface with a resin, a varnish, a solvent or the like before the kneading process, and to adsorb a resin, a varnish, a solvent or the like on the carbon black surface that possesses functional groups having affinity with carbon black as adsorption sites. However, in order to inhibit dust formation during processing, granulation processing or pressure molding processing is carried out separately. Tight pressing of carbon black is effective. However, the tightly pressed carbon black has a small surface area exposed. Therefore, unless the carbon black tightly pressed body is coarsely crushed, impregnation of a resin, a varnish, a solvent or the like into carbon black as a whole does not occur. There has been a concern of whether or not a long dispersion time or a high energy is required.

[0013]

Means to solve the problems

As a result of a number of zealous investigations in order to solve the problems described previously, the present inventors surprisingly discovered that the bulk density can be improved and the dispersibility can be made satisfactory at the same time by using a carbon black composition obtained by pressure molding of carbon black under a specific pressure after the uniform premixing of a resin, a rubber, or a variety of other additives and carbon black, in the manufacture of a rubber, a colored resin, an ink, a coating material, or a variety of other carbon-black containing compositions.

[0014]

In doing this, wetting characteristics of carbon black to a vehicle or the like are improved, and agglomeration between carbon black particles is also inhibited. Therefore, it is believed that carbon black with improved dispersibility and dust formation inhibition can be manufactured. In other words, the present invention is a method for the manufacture of a carbon black-containing molded body characterized by the fact that, after premixing of 0.5-50 parts by weight of an organic compound and/or its polymer and 50-99.5 parts by weight of carbon black, it is molded under pressure at 1-500 kgf/cm<sup>2</sup>.

[0015]

The mechanism of improving the dispersibility by using the carbon black composition of the present invention is not completely understood. In general, as a mechanism for the dispersion of carbon black in a varnish, it is stated that "In the substitution process from the solid-gas interface to the solid-liquid interface consisting of the air/pigment interface → the pigment/dispersant interface, interactions at the interface of the pigment and the dispersant in the solid-liquid dispersion system obtained and the properties of the pigment solid surface play major roles." (from "New Pigment Application Technology," p. 137, issued by CMC Co., Ltd.). In the present invention, air in the pigment, that is, carbon black, is degassed by pressure molding. Therefore, the facilitation of substitution from the solid-gas interface to the solid-liquid interface can be postulated as a reason.

[0016]

By improving the bulk density of carbon black by the present invention in this manner, costs required for transportation and storage can be decreased significantly. Furthermore, the carbon black-containing composition is a molded body. If necessary, its exterior is coated with a substance soluble in a rubber, a resin, an ink, or a coating material. Environmental pollution



during usage can also be avoided. In particular, carbon black has been revised recently in classification according to IRAC (International Agency for Research on Cancer) from Group 3 to 2B. The ability to avoid environmental pollution by such a substance has a very high significance. The present invention will be explained in detail below.

[0017]

#### Embodiments of the invention

The present invention will be explained in detail in the following. First of all, there are no special restrictions on the carbon black that can be used in the present invention. In general, the carbon black that can be used in blending in an ink, a coating material, a resin composition, a rubber composition and so on can be used. More specifically, furnace black obtained by the furnace process, thermal black, Ketjenblack, and lamp black are common. Furthermore, in addition to these powdered products (so-called loose products), granulated products (including flaky products compressed by a roller compactor in addition to the so-called beads) obtained by granulation by a variety of granulating methods, or those subjected to an oxidation treatment or a variety of other post-treatments can be used.

[0018]

In the present invention, these carbon blacks are premixed with an organic compound and/or its polymer. As the organic compounds that can be used here, typically, polymerizable monomers, surfactants, and oils are included but they are not restricted to these. Many kinds of organic compounds that can be mixed with carbon black can also be mentioned. In particular, for example, any of those which can be added to a resin composition, a rubber composition, a coating material, an ink, and other carbon black-containing compositions can be used. As polymers of the organic compounds, a variety of organic resins are typical. The oligomers obtained by the polymerization of polymerizable monomers in small numbers are also equivalent. It is desirable if no excess components are contained in the carbon black-containing compositions obtained in regard to the organic compounds or their polymers, in particular, those which can be mixed in the process for dispersion into vehicles of carbon black and have excellent miscibility with a varnish for a coating material or ink, a rubber, a resin, a variety of solvents, a process oil, and so on, or those which are immiscible with water or the like volatilized or discharged by force during kneading with the vehicles, preferably the preparation of these carbon black-containing compositions can be carried out in an efficient manner. In the present invention, water is also included as an organic compound [sic].

[0019]

It is desirable for the organic compounds or their polymers to be solids, liquids, or mixtures of these when they are mixed with carbon black at least. If they are gases, mixing will be difficult. Among these organic compounds or their polymers that can be blended in carbon black, in particular, those having oxygen-containing functional groups and/or basic functional groups are used preferably. These have a strong adsorptivity with functional groups on the carbon black surface. By mixing in the manner to be described later, they will be adsorbed on the carbon black surface. They can dissociate easily.

[0020]

As the oxygen-containing functional groups, specifically, carboxyl groups, hydroxyl groups, alcohol groups, carbonyl groups, quinone groups, lactone groups, epoxy groups, ketone groups, acryl groups, nitro groups, sulfonyl groups, phosphoryl groups, or other functional groups containing oxygen atoms can be mentioned. Furthermore, anhydrides, ester compounds, alkali salts, etc. obtained by the condensation of compounds having these groups are also appropriate.

[0021]

As the organic compounds or their polymers having oxygen-containing functional groups, more specifically, lauric acid, stearic acid or other fatty acids, their saponified products, esterified products, salts, amides; succinic acid, oleic acid, maleic acid, phthalic acid or other polycarboxylic acids, their saponified products, esterified products, salts, amides, anhydrides; acid esters of higher alcohols; phthalic acid resin, styrenated alkyd resin, and other alkyd resins, modified alkyd resins; urea-melamine resin, urea resin, melamine resin, benzoguanamine resin or other amino-alkyd resins; unsaturated polyester resins; epoxy phenol resin, epoxyamino [group-containing] resin, epoxy amine resin, epoxy amide resin, epoxy resin ester, epoxy isocyanate resin or other epoxy resins; polyurethane resin, alkyd-modified silicone resin, epoxy-modified silicone resin, phenol-modified silicone resin, or other silicone resins; meta-xylene-formaldehyde resin, phenol-modified xylene resin, rosin-modified phenol resin, fatty acid-modified phenol resin or other xylene resins; vinyl chloride resin, nitrocellulose-modified acryl resin, cellulose acetate butyrate modified acrylate resin, alkyd modified acryl resin, polyacrylic acid, polyacrylic acid ester or other acrylate resins; 100% phenol resin, modified phenol resin, or other phenol resins; fatty acid-modified alkyd resin, rosin-modified alkyd resin, rosin modified alkyd resin, rosin modified maleic acid resin, as cellulose derivatives, alkali cellulose, cellulose ester, cellulose acetate, cellulose acetate butyrate, cellulose xanthate, cellulose nitrate, cellulose ether, carboxymethylcellulose, cellulose ether ester, methylcellulose, ethylcellulose, ethyl hydroxyethyl

cellulose, hydroxypropyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, Celluloid, regenerated cellulose, nitrocellulose, nitrocotton [sic], olefin-modified wax, esterified polyolefin resin or other polyolefins, their modified compounds; ethylene/vinyl acetate copolymer, ethylene/ethyl acrylate copolymer, ethylene/acrylic acid copolymer, ethylene/methacrylic acid random copolymer, ethylene/vinyl chloride copolymer, ethylene/vinyl acetate/vinyl chloride graft resin, ethylene/vinyl alcohol copolymer, carboxyvinyl copolymer, N-vinylpyrrolidone/vinyl acetate copolymer, methyl vinyl ether/vinyl acetate copolymer, polyether sulfone, polysulfone amide or other polysulfones, polyvinylidene chloride, polyvinyl chloride, vinyl chloride; vinyl chloride/vinyl acetate copolymer, methyl vinyl ether/maleic acid copolymer, polyacrylic acid sodium salt, polyvinyl cinnamate, polyvinyl acetate, vinyl propionate, polyvinyl stearate, polyvinyl butyral, polyvinyl formal, polyvinylpyrrolidone, or other polyvinyl esters, polyisobutyl vinyl ether, polymethyl vinyl ether, or other polyvinyl ethers, polyvinyl alcohol, dextrin, gelatin, chitosan, shellac, casein, starch, saccharides, collagen, egg white, seaweed, carrageenan, sodium alginate, agar-agar, xanthan gum, pullulan or other water-soluble resins, gum rosin, wood rosin, tall oil rosin, or other rosin resins, gilsonite, or other asphalts, their modified substances and so on can be mentioned.

[0022]

The basic functional groups refer to amino groups, quaternary ammonium salts, amides, and other functional groups that are Lewis bases. The following can be mentioned as the organic compounds or their polymers having basic functional groups: alkylamines, alkylethylenediamines, alkyltrimethyl ammoniums, alkyl pyridiniums, alkyl dimethylbenzyl ammoniums, other alkylamines, alkyl ammoniums, their modified compounds, and their salts; linseed oil-modified alkyd resin, dehydrated castor oil-modified alkyd resin, soybean oil-modified alkyd resin, fatty acid-modified alkyd resin, rosin-modified alkyd resin, rosin-modified alkyd resin [sic], or other modified alkyd resins, epoxyamino [group-containing] resins, epoxy amine resin, aniline resin, urea resin, polysulfonamide, melanine resin, or other amino resins; and amides of lauric acid, stearic acid, or other fatty acids; aromatic acids; succinic acid, oleic acid, maleic acid, phthalic acid or other polycarboxylic acids.

[0023]

As the organic compounds or their polymers in addition to these, polystyrene, ABS resin or other styrene copolymer resins, as polyolefins, chlorinated polyethylene, chlorosulfonated polyethylene, as well as high molecular weight polyethylene, low molecular weight polyethylene, high density polyethylene, medium density polyethylene, low density polyethylene, LLDPE, polyisobutylene or other polybutenes, polypropylene, polyethylene oxide,

polypropylene [sic], polyethylene glycol, liquid paraffin, butyral resin, vinylidene chloride resin, low molecular weight polyethylene/acrylic acid copolymer, low molecular weight polypropylene, ethylene/ethylene acrylate copolymer, polyacetal, polyacrylate, polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, polycarbonate, liquid crystal polymers or other polyester resins; SBR rubber, butyl rubber, chloroprene, neoprene, natural rubber, chlorinated rubber, other latexes, unvulcanized rubber, cyclized rubber, gum arabic, copal gum; polyacrylamide, polyamide resin; chlorinated polypropylene; urethane resin; polyacrylamide [sic], polyacrylonitrile, polyacrylonitrile ester, styrene, polymethacrylamide, polymethacrylic acid, polymethacrylic acid ester, polymethacrylonitrile, or other acrylate resins; ionomers, chlorinated polyether, coumarone-indene resin; as fluorine resins, FEP, polychlorotrifluoroethylene, polytetrafluoroethylene, polyvinylidene fluoride, polyvinyl fluoride etc. can be used. As polyamides, nylon 11, nylon 12, nylon 6, nylon 610, nylon 612, nylon 66, or other aliphatic polyamides, polyphenylene terephthalamide, polyphenylene terephthalamide [sic] or the like, polyamide imides, polyamide acids, and so on can be mentioned.

[0024]

Polyphenylene oxide, polymethylene, polyurethane resin, diallyl phthalate resin, urea resin, melanine resin, urethane resin, butadiene resin, polymethylstyrene, and polymethylene can also be used. Carboxyvinyl copolymer, CR-39, diallyl phthalate resin or other allyl resins, silicone resin, vinyl ester resin and so on can be used. Fran [transliteration] resin, polymethacrylamide, polymethacrylic acid, polymethacrylic acid ester, and polymethacrylonitrile are available. Ionomers, chlorinated polyether, coumarone-indene resin, and petroleum resin can also be used. Mineral oils as mixtures in any ratios of olefins, naphthenes, aromatics and so on, dibutyl phthalate, dioctyl phthalate, or other phthalic acid esters, methanol, ethanol, propanol, or other alcohols can also be used.

[0025]

These organic compounds and/or their polymers are mixed with the carbon black mentioned previously. There are no special restrictions on the state of mixing as long as a conventional mixing operation is adopted. Specifically, the carbon black and the organic compounds and/or their polymers mentioned previously can be placed in a variety of mixing vessels and stirred. However, the state in which components are compressed by mixing like in kneading of a rubber composition and a phase change such as solid  $\rightarrow$  liquid occurs is undesirable. In this case, the pressure molding to be described later will be difficult. Furthermore, the organic compounds undergo a change in their quality and deteriorate easily.

[0026]

Furthermore, as a specific mixing method, it is preferable to carry out uniform solid-solid contacting or solid-liquid contacting in a state of forced flow of carbon black in air or other gases. A Henschel mixer or other forced stirring type mixer, ribbon blender, rotary drum or other grinding type mixers, fluid bed type gas stream mixer, forced stirring combination type fluid bed mixer, mixing inside a powder pneumatic transport pipe, a jet mill, or other gas stream collision type pulverizer, and so on are appropriate.

[0027]

It is appropriate that the mixing ratio of the organic compound and/or its polymer mentioned previously and carbon black is 50-99.5 parts by weight of carbon black with respect to 0.5-50 wt% of an organic compound and/or its polymer, especially preferably 50-98 parts by weight of carbon black with respect to 2-50 wt% of an organic compound and/or its polymer. In general, if the amount of organic compound and/or its polymer is less than 2 wt%, effectiveness in wetting the surface of carbon black and the moderation of agglomeration of carbon black is insufficient. On the other hand, if it is greater than 50 wt%, in the case in which the organic compound and/or its polymer is a liquid, carbon black cannot maintain the liquid state and instead will be a clay-like substance. Even if pressure molding is carried out, the shape cannot be maintained. However, in the case of blending an organic compound having an oxygen-containing functional group or other adsorptive functional groups described previously, a sufficient effectiveness can be obtained on the dispersion surface at more than approximately 0.5 wt%. Therefore, a mixing ratio of 0.5-50 parts by weight is appropriate.

[0028]

Furthermore, it is desirable to adopt a state in which carbon black is wetted by the organic compound and/or its polymer mentioned previously during mixing. In this case, the adoption of an embodiment in liquid form as the organic compound or its polymer can be mentioned. For example, oil or a resin in liquid form can be mentioned. Alternatively, it is also acceptable to wet carbon black by mixing the organic compound mentioned previously, especially the organic compound and/or its polymer having an oxygen-containing functional group and/or a basic functional group, with carbon black as a solution obtained by dissolution in water or an organic solvent.

[0029]

As a preferred embodiment, carbon black can also be wetted by using water. In the case of wetting with water, if the content of water is greater than 2 and less than 11 wt%, the

effectiveness in the absorption of water into pores of carbon black and the moderation of agglomeration cannot be exhibited sufficiently. Therefore, it is desirable to use more water, that is, 11-50 wt% water. The wetting of carbon black can be carried out by mixing carbon black with the various components mentioned previously.

[0030]

After premixing of carbon black and a variety of organic components, the mixture is molded under pressure. In regard to pressure molding, as described in Japanese Patent Application No. Hei 7[1995]-331820, carbon black is charged into a mold or the like. At least one side of the mold or the like is moved under pressure with a pressing machine. Molding can be carried out to any shape and size. At a molding pressure of less than  $2 \text{ kgf/cm}^2$ , the strength of the molded body was insufficient in molding carbon black alone. However, in the present invention, since the molded body is a mixture with other organic compounds or the like, its strength can be maintained sufficiently even at less than  $2 \text{ kgf/cm}^2$ . A molding pressure of  $1\text{-}500 \text{ kgf/cm}^2$  is appropriate.

[0031]

In order to maintain the shape during pressure molding, the molding can be carried out while the mixture containing carbon black used in molding and the surrounding gas are subjected to reduced pressure degassing. The carbon black-containing molded body obtained in this manner can be manufactured easily. Furthermore, since carbon black and a variety of organic components are premixed to an appropriate level, the preparation of a resin composition, coating material, rubber composition, ink, or a variety of other carbon black-containing compositions is extremely easy. In addition, a molded body is obtained that has excellent handling characteristics. It is also appropriate for transportation and storage.

[0032]

#### Application examples

The present invention will be further explained in detail with application examples below.

#### Application Example 1

After powdered wax ("Hext Wax OP") was mixed with carbon black ("#45," manufactured by Mitsubishi Chemical Co., Ltd.) in a mixer, it was molded under pressure to yield a carbon black-containing molded body.

### Comparative Examples 1 and 2

A molded material without premixing of the wax and a material obtained by the simultaneous addition of the wax during kneading were used as Comparative Examples 1 and 2, respectively.

[0033]

Table 1

	① 実施例 1	② 比較例 1	比較例 2
③ カーボンブラック重量部	90	100	90
④ ワックスOP重量部	15	0	15
⑤ 混合方法	⑥ ミキサー混合後成型	⑦ 混合無し	⑧ 成型後練和時に混合
⑨ 成型圧力 (kgf/cm <sup>2</sup> )	40	40	40
⑩ 成型体密度 (g/cc)	0.765	0.761	0.761
⑪ ABS分散指数	1020	1350	1330

- Key:
- 1 Application Example
  - 2 Comparative Example
  - 3 Parts by weight of carbon black
  - 4 Parts by weight of Wax OP
  - 5 Mixing method
  - 6 Molded after mixing with a mixer
  - 7 No mixing
  - 8 Mixing during kneading after molding
  - 9 Molding pressure
  - 10 Molded body density
  - 11 ABS dispersion index

[0034]

### Observations

For Application Example 1 and Comparative Examples 1 and 2, the blending ratios of various components, mixing methods, molding pressures, densities of the molded bodies obtained, and ABS dispersion indexes are shown in Table 1. For the molded body obtained in Application Example 1 by pressure molding after mixing beforehand with a mixer, even in dispersion for the same kneading time, undispersed lumps of carbon black larger than 5  $\mu$  were

fewer by at least 30% than those for Comparative Examples 1 and 2. It was also found that dispersion time could be shortened by approximately 20-40% in a practical dispersion.

[0035]

#### Application Example 2

After powdered low-density polyethylene (average particle size 0.5 mm) was mixed with carbon black "#45" in a mixer, it was molded under pressure to yield a carbon black-containing molded body.

#### Comparative Examples 3 and 4

A material obtained by pressure molding of carbon black without the addition of resin was used as Comparative Example 3, and a material obtained by the simultaneous addition of powdered polyethylene during kneading was used as Comparative Example 4.

[0036]

Table 2

	① 実施例 2	② 比較例 3	③ 比較例 4
③ カーボンブラック重量部	90	100	90
④ ポリエチレン重量部	20	0	15
⑤ 混合方法	⑥ ミキサー混合後成型	⑦ 混合無し	⑧ 成型後練和時に混合
⑨ 成型圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	40	40	40
⑩ 成型体密度 (g/cc)	0.752	0.761	0.761
⑪ PE分散指数	186	345	362

- Key:
- 1 Application Example
  - 2 Comparative Example
  - 3 Parts by weight of carbon black/
  - 4 Parts by weight of polyethylene/
  - 5 Mixing method
  - 6 Molded after mixing with a mixer
  - 7 No mixing
  - 8 Mixing during kneading after molding
  - 9 Molding pressure



- 10 Molded body density  
11 PE dispersion index/

[0037]

# Observations

For Application Example 2 and Comparative Examples 3 and 4, the blending ratios of various components, mixing methods, densities of the molded bodies obtained, and PE dispersion indexes are shown in Table 2. For the molded body obtained after premixing of the powdered polyethylene resin in Application Example 2, undispersed lumps of carbon black were fewer by about 50% than those for Comparative Examples 3 and 4. It was estimated that the dispersion time could be shortened by approximately 40-60% in a practical dispersion system. Spindle oil was added to carbon black ("#31," manufactured by Mitsubishi Chemical Co., Ltd.), mixed with a mixer, and then pressure molding was carried out to yield a carbon black-containing molded body.

[0038]

## Comparative Examples 5 and 6

A material obtained by pressure molding without the addition of the spindle oil was used as Comparative Example 5, and a material obtained by the addition of the spindle oil during the rotational granulation of carbon black was used as Comparative Example 6.

Table 3

	① 実施例 1	② 比較例 1	比較例 2
③ カーボンブラック重量部	95	100	95
④ スピンドル油重量部	5	0	5
⑤ 混合方法	⑥ 混合後 ⑦ 成型	無添加成型 ⑧	転動造粒中 ⑨ 添加
⑩ 成型圧力(kgf/cm <sup>2</sup> )	18.6	18.6	—
⑪ 成型体密度(g/cc)	0.465	0.437	0.273
⑫ 微粉量	0%	0%	0.6%
⑬ 分散残分(44μ)	1.6%	4.2%	14.6%

Key: 1 Application Example  
2 Comparative Example  
3 Parts by weight of carbon black

- 4 Parts by weight of spindle oil
- 5 Mixing method
- 6 Molded after mixing with a mixer
- 7 Molded without addition
- 8 Added during rotational granulation
- 9 Molding pressure
- 10 Molded body density
- 11 Amount of micropowder
- 12 Ink sieve residue

[0039]

#### Observations

For Application Example 3 and Comparative Examples 5 and 6, the blending ratios of various components, mixing methods, molding pressures, densities of the molded bodies obtained, and ink sieve residues are shown in Table 3. With mixing of spindle oil before molding in Application Example 3, the amount of agglomerated lumps larger than 44  $\mu$  in the mixing process before kneading was 1.6%, which was less than one half of those for Comparative Example 5 without the addition of spindle oil. The plugging frequency of a strainer before the pump for delivery to the kneader from the mixing process was less than one half. It is expected that the stopping frequency of the apparatus can be decreased.

[0040]

#### Application Example 4

A 10% spindle oil solution of succinic acid imide ("H646," manufactured by Japan Cooper Co.) was added to carbon black ("CF9," manufactured by Mitsubishi Chemical Co., Ltd.). After mixing in a mixer, it was molded under pressure to yield a carbon black-containing molded body.

[0041]

Table 4

	① 実施例 1	② 比較例 1
③ カーボンブラック重量部	95	100
④ スピンドル油溶液重量部	5	0
⑤ 混合方法	⑥ ミキサー混合後成型	—
⑦ 成型圧力 (kgf/cm <sup>2</sup> )	7.4	7.4
⑧ 成型体密度 (g/cc)	0.568	0.530
⑨ 発塵有無	⑩ 無し	⑫ 無し
⑪ インク篩残分 (44 μ)	0.64	5.5

- Key:
- 1 Application Example
  - 2 Comparative Example
  - 3 Parts by weight of carbon black
  - 4 Parts by weight of the spindle oil solution
  - 5 Mixing method
  - 6 Molded after mixing with a mixer
  - 7 Molding pressure
  - 8 Molded body density
  - 9 Dust formation
  - 10 Absent
  - 11 Ink sieve residue

[0042]

## Observations

For the molded body obtained by molding after the addition of spindle oil and "H646" to carbon black in Application Example 4, the amount of agglomerated lumps larger than 44 μ was 0.64%, which is virtually zero. Mixing and kneading processing can be carried out without interruptions due to strainer plugging or pipe plugging.

[0043]

## Effect of the invention

According to the present invention, the manufacture of a carbon black-containing composition is facilitated, and dust pollution or the like during carbon black handling can be prevented. Furthermore, according to the present invention, molding can be carried out without

conducting melt kneading, in comparison to the conventional carbon black masterbatch method. Therefore, a molded body as a carbon black-containing composition with a carbon black content as high as greater than 50 wt% can be formed. Thus, the deterioration of physical properties of the molded body obtained can be prevented. Furthermore, since molding can be carried out without heating or heat evolution and the accompanying phase change of the vehicle, the deterioration of a resin, a varnish or the like as the vehicle can also be prevented. Moreover, the carbon black-containing molded body obtained has excellent handling characteristics.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-139920

(43)公開日 平成10年(1998) 5月26日

(51)Int.Cl.*		識別記号	F I
C 0 8 K 3/04			C 0 8 K 3/04
C 0 8 L 101/00			C 0 8 L 101/00
C 0 9 C 1/56			C 0 9 C 1/56
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)			
(21)出願番号	特願平8-296335		
(22)出願日	平成8年(1996)11月8日		
(71)出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号		
(72)発明者	福山 裕 北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱 化学株式会社黒崎事業所内		
(72)発明者	池田 道弘 北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱 化学株式会社黒崎開発研究所内		
(72)発明者	橋口 正 北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱 化学株式会社黒崎事業所内		
(74)代理人	弁理士 長谷川 曉司		

(54)【発明の名称】 カーボンブラック含有成型体の製造方法

(57)【要約】

【課題】分散性に優れたカーボンブラック含有組成物を得る。

【解決手段】 有機化合物及び／又はその重合物0.5～50重量部と、カーボンブラック50重量部～99.5重量部とを予め混合した後、1～500kgf/cm<sup>2</sup>で加圧成型することを特徴とするカーボンブラック含有成型体の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】有機化合物及び／又はその重合体0.5～50重量部と、カーボンブラック50重量部～99.5重量部とを予め混合した後、 $1\sim500\text{kgf/cm}^2$ で加圧成型することを特徴とするカーボンブラック含有成型体の製造方法。

【請求項2】有機化合物又はその重合体が、酸素含有官能基及び／又は塩基性官能基を有するものである請求項1記載のカーボンブラック含有成型体の製造方法。

【請求項3】酸素含有官能基及び／又は塩基性官能基を有する有機化合物又はその重合体を水又は有機溶剤で溶かした溶液0.5～50重量部と、カーボンブラック50重量部～99.5重量部とを予め混合した後、 $1\sim500\text{kgf/cm}^2$ で加圧成型することを特徴とする請求項1又は2記載のカーボンブラック含有成型体の製造方法。

【請求項4】油及び／又は液体状の樹脂2～50重量部でカーボンブラック50重量部～98重量部を予め湿润させた後、 $1\sim500\text{kgf/cm}^2$ で加圧成型することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のカーボンブラック含有成型体の製造方法。

【請求項5】水11～50重量部でカーボンブラック50重量部～89重量部を予め湿润させた後、 $1\sim500\text{kgf/cm}^2$ で加圧成型することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のカーボンブラック含有成型体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、樹脂やゴム或いは各種添加剤等の有機物をカーボンブラックに予め混合したカーボンブラック含有組成物を加圧成型により成型して、分散性に優れたカーボンブラック含有成型体を製造する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来技術】1942年にフィリップスが開発した、 $1300^\circ\text{C}$ 以上に加熱した炉内に原料油を噴霧するファーンズ法によるファーンズブラックは、その収率の高さ等の生産性に優れると同時に粒子径及びストラクチャーの小さいものを得ることができ、インクの黒色度を高め優れた性能を発揮するもので現在の市場のカーボンブラックのほぼ大部分を占める一方、ファーンズ法で得られたファーンズブラックは、その小粒子径、小ストラクチャー及び表面吸着物質が少ないことに起因し、ビヒクルへの分散が困難となる傾向が大きい。

【0003】カーボンブラックをゴムや樹脂に均一に分散させる方法として、従来から行われて来た方法としてマスターバッチがある。即ち、生ゴムに加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤及び着色剤などの配合薬品、または混合分散性の悪い配合剤の一部を、予め一定割合で混合しておいたものが代表的である。このマスターバッチを更

に所定量のゴムに分散させる事により、添加する薬剤の分散性を上げることが可能となる。マスターバッチには更にこれら薬剤の配合割合を正確に混合できる利点もある。マスターバッチは、大きく分けて2つの方法がある。一つはバンバリーミキサー、ニーダー等の混練機でカーボンブラックをゴム中に分散させる乾式法であり、もう一つはラテックス或いは溶剤にゴムが溶解した状態のラバーセメントにカーボンブラックスラリーを加え共凝固させる湿式法である。

【0004】カーボンブラックマスターバッチの登場は、天然ゴムラテックスをベースとした湿式法の特許が1922年に出願されている。しかし、貯蔵中における劣化等の問題により実用生産には至らなかった。第二次大戦に入り、アメリカ合衆国ではゴム原料確保の為にSBRの開発に大きな努力が払われ、SBRの生産が始まると湿式法によるマスターバッチの研究も行われた。1944年には分散剤を用いた湿式法マスターバッチが生産された。しかし、分散剤が使用されていたため、固形混合ゴムに比べ幾分耐摩耗性が劣り、需要も徐々に減退していった。1953年には分散剤を使用しない湿式法カーボンブラックマスターバッチを製造する方法がコロンビアカーボン社で研究され現在に至る迄生産されている。しかし、多種多様な要求品質のマスターバッチを製造する煩雑さや処理コストが高くなることから世の中に主流にはなっていない。

【0005】また、乾式法によるマスターバッチは1947年の相染ゴム工業に始まり1963年から1967年にかけて数社が乾式マスターバッチ業界に参入した。しかし、湿式法による生産と同じ問題を抱えており、カーボンブラック流通の形態の主流とはなっていない。一方、カーボンブラック全般についての問題として、小粒子径であり嵩密度が低いために、発塵性、汚染性等の問題があり、使用・輸送に際して環境上の問題も大きい。特にファーンズ法で製造されたファーンズブラックは、通常、製造直後の嵩密度が $0.1\text{g/cc}$ 前後という極めて低い値を示す。この低い嵩密度の値が起因して、包装袋のコスト、倉庫での保管費用、トラック・貨車、船舶での輸送コストが高く、流通・使用時の発塵も多く、環境を汚染しやすい。

【0006】かかる問題を解決するために、通常、ビーズ品と呼ばれる乾式造粒品や湿式造粒品が用いられている。ビーズ品は嵩密度が $0.3\sim0.5\text{g/cc}$ と未処理のカーボンブラックに比較してかなり嵩密度が高い。しかし、計量時における粉塵発生や輸送時の造粒物の粉化の抑制は充分とは言えない。また、造粒によってインクにおけるビヒクルであるワニスへの分散性が悪くなり、ビーズ品は使用できない場合がある。これに関して本発明者らの知見によれば、ビーズ品はその造粒過程において、長いストラクチャー構造を有するカーボンブラック粒子が相互に絡まりながら造粒されるため、分

散性が劣るものとなることも考えられる。

【0007】また、特開平2-142858号公報や特開平3-193129号公報においては、ローラーコンバクタによりフレーク状に圧縮造粒したカーボンブラックを顔料として用いることにより、インクビヒクルへの初期分散度の向上を図っている。しかしながら、こうして得られるフレーク状のカーボンブラック造粒品においても、使用時の粉化、粉立ちの抑制は十分ではなく、またカーボンブラック造粒物間の空隙が約40~50%程度残存することは避けられない。このため造粒物のみかけの嵩密度を低くしても、実際は造粒物自体の密度はその1.8~2倍程度となっている。それ故、嵩密度が小さい割にインクへの分散性を十分に良好に保つことが困難である。

【0008】このように、カーボンブラック、特に小粒径とすることができ、ファーストブラックのハンドリング性すなわち取り扱い時の容易さと、ビヒクルへの分散性とは二律背反関係にあり、ハンドリング性と分散性を同時に解決することは極めて困難であると考えられてきた。例えば、カーボンブラック協会編「カーボンブラック便覧<第三版>」(P.563)には、『汚染が少なくハンドリング性の優れたカーボンブラック、インクの生産や品質を更に向上させる為の易分散性カーボンブラックの開発が大きなニーズとなって来るものと考えられる。カーボンブラックのハンドリング性と分散性は二律背反関係にあり、界面化学やレオロジー、カーボンブラック形態や包装、出荷形態等の垣根を越えた改善が必要である。』と記載されていることから判るように、カーボンブラック業界において、ハンドリング性と分散性を同時に解決することは極めて困難であると広く認識されており、従来から様々な提案がなされているが、この2つの問題を同時に解決した例は無い。

【0009】このため、依然として粉末状、又は粒状の製品が流通し、粉塵等上述の問題を解決することはできなかった。すなわち、貯蔵・輸送コスト、ハンドリング・環境の向上を図ることによって各種組成物として用いた際に発現されるべきカーボンブラックの基本特性を損なったのでは、製品として満足されるべきものとは認められず、市場に受け入れられることはできない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】以上からも判るように、カーボンブラックの各種ビヒクルへの分散には現状でも多大な費用がかかっており、この分散時間を短縮することはカーボンブラックを加工する業者においては永遠のテーマとなっていた。本発明は、このような問題を改善し、成型加工による発塵抑制の効果を損なわず、より短時間に効果的に各分散媒に分散させることを可能にする方法について鋭意検討した結果得られたものである。

【0011】すなわち本発明は、カーボンブラックの汚

染性を抑制し、且つ、容易に分散される特性を持つカーボンブラックを提供することを目的とする。ところでカーボンブラックのビヒクルへの分散は分散技術入門(日刊工業新聞社刊)等に記載のように、カーボンブラックを粗砕後樹脂・ワニス・溶媒等により表面を湿潤させる事、湿潤後外力によりカーボンブラックの凝集を解く事及びカーボンブラック表面に分散性ワニスや分散剤を吸着させ一旦ほぐれたカーボンブラックが凝集させない様、安定化させることが重要であると一般的にいわれている。

【0012】本発明者らがカーボンブラックの分散性改良の為種々検討を行った結果、練和工程の前に樹脂・ワニス・溶媒等とカーボンブラック表面とを接触させてカーボンブラック表面を湿潤させる事とカーボンブラックと親和性を持つ樹脂・ワニス・溶媒等の官能基を吸着点としてカーボンブラック表面へ樹脂・ワニス・溶媒等を吸着させる事が有効であることが判明した。しかしながらもう1つの課題である、加工時の発塵を抑制する為には、造粒加工や加圧成型加工を行い、カーボンブラックを圧密する事が有効であるが、圧密されたカーボンブラックは、外部に露出した表面が小さい為、カーボンブラック圧密体が粗砕されるまでカーボンブラック全体への樹脂・ワニス・溶剤等の浸透がおこらず、長い分散時間あるいは高いエネルギーを要するのではないかと懸念された。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すべく、鋭意検討を重ねた。その結果、カーボンブラックに樹脂やゴム或いは各種添加剤を予め均一に混合した後、カーボンブラックを特定圧力で加圧成型したカーボンブラック組成物をゴム、着色樹脂、インク、塗料、各種カーボンブラック含有組成物の製造に使用する事により、嵩密度の向上及び分散性を同時に満足するという驚くべき知見を得、本発明に達した。

【0014】これによりカーボンブラックのビヒクル等への濡れ性が改善され、カーボンブラック粒子間の凝集も抑制されるため、分散性と発塵抑制の改良されたカーボンブラックが製造できることが考えられる。すなわち本発明は、有機化合物及び/又はその重合物0.5~50重量部と、カーボンブラック50重量部~99.5重量部とを予め混合した後、1~500kgf/cm<sup>2</sup>で加圧成型することを特徴とするカーボンブラック含有成型体の製造方法等に存する。

【0015】なお、本発明のカーボンブラック組成物を用いると分散性が向上する機構は完全には明らかではないが、一般にカーボンブラックがワニスに分散する機構としては『空気・顔料界面→顔料・分散媒界面という固体-気体界面から固体-液体界面への置換工程であり、得られた固体-液体分散系では顔料と分散媒の界面での相互作用と顔料固体表面の性質がその主役を果たすもの

である。』(「最新顔料応用技術」p.137 株式会社CMC発行より)とされており、本発明においては、顔料、即ちカーボンブラック中の空気が加圧成型によって脱気されるため、固体-気体界面から固体-液体界面への置換を容易にしていることが一因ではないかと推測される。

【0016】こうして本発明により、カーボンブラックの高密度を向上することにより輸送や貯蔵に要する経費を大幅に削減できる。また、カーボンブラック含有組成物が成型体であり、更に必要に応じてその外郭をゴムや樹脂、インクや塗料に溶解する物質で被覆しているの、使用時の環境汚染も回避できる。特にカーボンブラックは最近IRAC(国際ガン研究機構)による分類がグループ3から2Bに変更された物質であり、かかる物質による環境汚染を回避できる意義は非常に大きい。以下、本発明を詳細に説明する。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。まず、本発明で用いることのできるカーボンブラックは特に制限されず、通常インク、塗料、樹脂組成物、ゴム組成物等に配合するのに用いることができるカーボンブラックであればいずれも用いることができる。より具体的には、ファーネス法で得られるファーネスブラック、サーマルブラック、ケッチェンブラック、ランプブラックが一般的である。また、これらの粉末状の製品(いわゆるルース品と呼ばれるものである)の他、これを各種の造粒方法により造粒して得られる造粒物(いわゆるビーズ品と呼ばれるものの他、ローラーコンパクタで圧縮したフレーク状の製品も含む。)、あるいは酸化処理等各種の後処理を施したのものも用いることができる。

【0018】本発明においては、これらのカーボンブラックを有機化合物及び/又はその重合物と予め混合する。ここで用いることのできる有機化合物とは、代表的には重合可能なモノマー、界面活性剤、油を含むがこれらに限定されるものではない。カーボンブラックと混合可能なあらゆる有機化合物が対象となる。特に、例えば樹脂組成物、ゴム組成物、塗料、インクといったカーボンブラック含有組成物に添加されうるものであればいずれも用いることができる。有機化合物の重合物としては各種の有機樹脂が代表的であるが、重合可能なモノマーを少数重合したオリゴマーも相当する。これら有機化合物、あるいはその重合物として特にカーボンブラックのビヒクルへの分散工程において混合される、塗料やインク用のワニス、ゴムや樹脂及び各種溶剤・プロセスオイル等と相溶性に優れたもの、あるいはビヒクルとの練和時に揮発または強制排出しうる水等の非相溶性のものを、用いれば、得られるカーボンブラック含有組成物に余分な成分が含まれることもなく、またこれらカーボンブラック含有組成物の調製を効率的に行うことができ、望ましい。なお、本発明においては有機化合物として水も含

む。

【0019】なお、有機化合物及びその重合物としては少なくともカーボンブラックと混合する際には固体、あるいは液体又はこれらの混合体であることが望ましい。気体では混合が困難なためである。これらカーボンブラックに配合されうる有機化合物及びその重合物のうち、特に酸素含有官能基及び/又は塩基性官能基を有するものを、用いるのが好ましい。これらはカーボンブラック表面の官能基との吸着性が強く、後述するように混合することによりカーボンブラック表面に吸着され、より解れ易くなるためである。

【0020】酸素含有官能基としては具体的には、カルボキシ基、水酸基、アルコール基、カルボニル基、キノン基、ラクトン基、エポキシ基、ケトン基、アクリル酸、ニトロ基、スルホン基、リン酸等の官能基中に酸素原子を含む官能基が挙げられ、更にこれらの基を有する化合物が縮合した無水物やエステル結合物及びアルカリ塩等も好適である。

【0021】酸素含有官能基を有する、有機化合物又はその重合物としては、より具体的には、ラウリル酸、ステアリン酸等の脂肪酸及びその酸化物及びエステル化物、塩、アミド、フェノール、安息香酸等芳香族酸及びその酸化物及びエステル化物、塩、アミド、琥珀酸、オレイン酸、マレイン酸、フタル酸等の多カルボン酸及びその酸化物及びエステル化物、塩、アミド、無水物、高級アルコールの酸エステル、フタル酸樹脂、スチレン化アルキド樹脂等のアルキド樹脂、変性アルキド樹脂、尿素-メラミン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等のアミノアルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシフェノール樹脂、エポキシアミノ樹脂、エポキシアミン樹脂、エポキシアミド樹脂、エポキシ樹脂エステル、エポキシイソシアネート樹脂等のエポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、アルキド変性シリコン樹脂、エポキシ変性シリコン樹脂、フェノール変性シリコン樹脂等のシリコン樹脂、メタキシレン-ホルムアルデヒド樹脂、フェノール変性キシレン樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、脂肪酸変性フェノール樹脂等のキシレン樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル樹脂、ニトロセルロース変性アクリル樹脂、セルロースアセテートブチレート変性アクリル樹脂、アルキド変性アクリル樹脂、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル等のアクリル樹脂、100%フェノール樹脂、変性フェノール樹脂等のフェノール樹脂、脂肪酸変性アルキド樹脂、ロジン変性アルキド樹脂、ロジン変性アルキド樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、セルロース誘導体としては、アルカリセルロース、セルロースエステル、アエルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースザンテート、セルロースニトレート、セルロースエーテル、カルボキシメチルセルロース、セルロースエーテルエステル、メチルセルロース、エチルセ



ルコース、エチルヒドロキシエチルセルコース、ヒドロキシポリビニルセルコース、ヒドロキシエチルセルコース、セルロイド、再生セルコース、ニトロセルコース、硝化綿、オレフィン変成ワックス、エステル化ポリオレフィン樹脂等のポリオレフィンおよびその変成体。エチレン/酢酸ビニル共重合体、エチレン/エチルアクリレート共重合体、エチレン/アクリル酸共重合体、エチレン/メタクリル酸ランダム重合体、エチレン/塩化ビニル共重合体、エチレン/酢酸ビニル/塩化ビニルグラフト樹脂、エチレン/ビニルアルコール共重合体、カルボキシビニルコポリマー、N-ビニルピロリドン/ビニルアセテート共重合体、メチルビニルエーテル/ビニルアセテート共重合体、ポリエーテルスルホン、ポリスルホンアミド等のポリスルホン、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、メチルビニルエーテル/マレイン酸共重合体、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリケイ皮酸ビニル、ポリ酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ポリビニルステアレート、ポリビニルブチラル、ポリビニルホルマール、ポリビニルピロリドン等のポリビニルエステル、ポリイソブチルビニルエーテル、ポリメチルビニルエーテル等のポリビニルエーテル、ポリビニルアルコール、デキストリン、ゼラチン、キトサン、セラック、カゼイン、でんぷん、糖類、コラーゲン、卵白、海藻、カラギーナン、アルギン酸ナトリウム、寒天、キサンタンガム、プルラン等の水溶性樹脂、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン等のロジン樹脂、ギルソナイト等のアスファルト及びその変成物が挙げられる。

【0022】塩基性官能基とはアミノ基、4級アンモニウム塩、アמיד等のルイス塩基性を示す官能基を指す。塩基性官能基を有する、有機物及びその重合体としてはアルキルアミン、アルキルエチレンジアミン、アルキルトリメチルアンモニウム、アルキルピリジニウム、アルキルジメチルベンジルアンモニウム等アルキルアミン及びアルキルアンモニウムの及びその変成物及びその塩。アマニ油変性アルキド樹脂、脱水ひまし油変性アルキド樹脂、大豆油変性アルキド樹脂、脂肪酸変性アルキド樹脂、ロジン変性アルキド樹脂、ロジン変性アルキド樹脂等の変性アルキド樹脂、エポキシ-アミノ樹脂、エポキシ-アミン樹脂、アニリン樹脂、尿素樹脂、ポリスルホンアミド、メラニン樹脂等のアミノ樹脂。ラウリル酸アミド、ステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド。芳香族酸及び琥珀酸、オレイン酸、マレイン酸、フタル酸等の多カルボン酸のアミド。が挙げられる。

【0023】これらの他にも有機化合物あるいはその重合体として、ポリスチレン、ABS樹脂等のスチレン共重合樹脂、ポリオレフィンとしては、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレン、更に高分子量ポリエチレン、低分子量ポリエチレン、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、LLD

PE、ポリイソブチレン等のポリブテン、ポリプロピレン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレン、ポリエチレングリコール、流動パラフィン、ブチラル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、低分子量ポリエチレン/アクリル酸コポリマータイプ、低分子量ポリプロピレン、エチレン/エチレンアクリレート共重合体。ポリアセタール、ポリアリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、液晶ポリマー等のポリエステル樹脂。SBRゴム、ブチルゴム、クロロプレン、ネオプレン、天然ゴム、塩素化ゴム等のラテックス及び未加硫ゴム、環化ゴム、アラビアガム、コパルガム。ポリアクリルアミド、ポリアミド樹脂。塩素化ポリプロピレン。ウレタン樹脂。ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリアクリロニトリルエステル、スチレン、ポリメタクリルアミド、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸エステル、ポリメタクリロニトリル等のアクリル樹脂。アイオノマー、塩素化ポリエーテル、クマロン-インデン樹脂。フッ素樹脂としては、FEP、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル等が使用できる。ポリアミドとしては、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン6、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン66等の脂肪族ポリアミドやポリフェニレンテレフタルアミド、ポリフェニレンテレフタルアミド等、ポリアミドイミド、ポリアミド酸等が挙げられる。

【0024】ポリフェニレンオキサイド、ポリメチレン、ポリウレタン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ユリア樹脂、メラニン樹脂、ウレタン樹脂、ブタジエン樹脂、ポリメチルスチレン、ポリメチレンも用いることができる。カルボキシビニルコポリマー、CR-39、フタル酸ジアリル樹脂等のアリル樹脂、シリコン樹脂、ビニルエステル樹脂等が使用できる。フラン樹脂、ポリメタクリルアミド、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸エステル、ポリメタクリロニトリルがある。アイオノマー、塩素化ポリエーテル、クマロン-インデン樹脂、石油樹脂も使用できる。オレフィン、ナフレン、アロマ等の任意の割合での混合物である鉱物油、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート等のフタル酸エステル類、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類も使用できる。

【0025】これらの有機化合物及び/又はその重合体を、上記カーボンブラックと混合する。混合の形態としては、一般的な混合操作を採ればよく、特に制限されない。具体的にはカーボンブラック及び上述の有機化合物及び/又はその重合物を各種の混合容器に投入して攪拌することが挙げられる。ただし、ゴム組成物の混練におけるように混合することにより成分が圧縮され個体→液体のような相変化を生じるような形態は望ましくない。なぜならこの場合、後述する加圧成型が困難となり易

く、また有機化合物が変質・劣化しやすいためである。  
【0026】さらに具体的な混合方法としては、カーボンブラックを強制流動させた状態で空気等のガス中での固-固接触あるいは固-液接触を均一に実施することが好ましく、ヘンシェルミキサー等の強制攪拌式混合機やリボンブレンダー、回転ドラム等の掻き上げ式の混合機、流動床方式の気流混合機や強制攪拌併用型の流動床混合機、粉体気力輸送配管内混合、ジェットミル等の気流衝突型粉砕器等が好適である。

【0027】上記の有機化合物及び/又はその重合体とカーボンブラックとの混合比は、有機化合物及び/又はその重合体0.5～50重量%に対してカーボンブラックを50重量部～99.5重量部、特に好ましくは有機化合物及び/又はその重合体2～50重量%に対してカーボンブラックを50重量部～98重量部が適当である。通常は有機化合物及び/又はその重合体は2重量%未満ではカーボンブラックの表面を湿潤させ、カーボンブラックの凝集を緩める効果が不十分であり、一方50重量%を超えると有機化合物及び/又はその重合体が液状物である場合にはカーボンブラックが液体を保持できず粘土状の物質となり、加圧成型を実施しても形態を保持できなくなるためである。ただし、上述した酸素含有官能基等の吸着性の官能基を持つ有機化合物を混合する場合には、0.5重量%程度から分散面で十分効果が得られることから0.5～50重量部の混合比が適当である。

【0028】また、混合に際しては、上記の有機化合物及び/又はその重合体でカーボンブラックを湿潤させるのが形態を採るのが望ましい。この場合は、有機化合物又はその重合体として液状物を態様を採ることが挙げられる。例えば油、液体状の樹脂が挙げられる。或いは上述の有機化合物、特に酸素含有官能基及び/又は塩基性官能基を有する有機化合物及び/又はその重合体を、水又は有機溶剤で溶かした溶液としてカーボンブラックと混合することによりカーボンブラックを湿潤させてもよい。

【0029】なお、好ましい形態として水を用いてカーボンブラックを湿潤させることもできる。水による湿潤の場合は、水の含有率が2以上11重量%未満ではカーボンブラックの細孔中に水は取り込まれ、凝集を緩める

効果は十分発揮されないことから、より多くの水即ち11～50重量%程度の水を用いるのが望ましい。なおカーボンブラックの湿潤は、カーボンブラックを上記の各成分と混合すればよい。

【0030】こうして予めカーボンブラックと各種の有機成分とを混合した後、混合物を加圧成型する。加圧成型については、例えば特願平7-331820に記載のようにカーボンブラックを金型等に充填し加圧機にて金型等の1つ以上の面を加圧下で移動させ任意の形状及び大きさに成型しを行うことができる。この際の圧力としては、カーボンブラックのみによる成型では2KGf/cm<sup>2</sup>未満の成型圧力では成型体の強度が十分でなかったが、本発明においては他の有機化合物等との混合物であるため、2kg/cm<sup>2</sup>未満でも十分に成型体の強度を保つ事が可能であり、成型圧力としては1～500kgf/cm<sup>2</sup>が適当である。

【0031】尚、加圧成型に際しては形状保持のため、成型に用いるカーボンブラックを含む混合物と周囲のガスを減圧脱気しを行った上成型することもできる。こうして得られたカーボンブラック含有成型体は、容易に製造することができ、しかも予めカーボンブラックと各種の有機成分とが適度に混合しているため、樹脂組成物、塗料、ゴム組成物、インク等各種のカーボンブラック含有組成物の調製が極めて容易となる。また、取り扱い性に優れた成型体であり、輸送・貯蔵にも適している。

【0032】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

#### 実施例1

カーボンブラック（三菱化学（株）製「#45」）に対し、粉状ワックス（「ヘキストワックスOP」）をミキサーで混合した後加圧成型してカーボンブラック含有成型体とした。

#### 比較例1及び2

ワックスを予備混合しないで成型した物及び練和時にワックスを同時投入したものを各々比較例1及び2とした。

【0033】

【表1】

表-1

	実施例1	比較例1	比較例2
カーボンブラック重量部	90	100	90
ワックスOP重量部	15	0	15
混合方法	ミキサー混合後 成型	混合無し	成型後練和時に 混合
成型圧力(kgf/cm <sup>2</sup> )	40	40	40
成型体密度(g/cc)	0.765	0.761	0.761
ABS分散指数	1020	1350	1330

## 【0034】考察

表-1に実施例1、比較例1及び2の各々の成分の配合割合、混合方法、成型圧力、得られた成型体の密度、ABS分散指数を示す。比較例1及び2に比べ、実施例1で得られた予めミキサーで予備混合した後加圧成型して得られた成型体は、同一練和時間の分散でも5 $\mu$ 以上のカーボンブラック未分散塊が30%以上も少なくなっており、実用の分散系において20~40%程度の分散時間短縮が可能と推定される。

## 【0035】実施例2

カーボンブラック「#45」に対し、粉状低密度ポリエチレン(平均粒度0.5mm)をミキサーで混合した後、加圧成型してカーボンブラック含有成型体を得た。

## 比較例3及び4

樹脂未添加でカーボンブラックを加圧成型したものを比較例3、粉状ポリエチレンを練和時に同時投入したものを比較例4とした。

## 【0036】

## 【表2】

表-2

	実施例2	比較例3	比較例4
カーボンブラック重量部	90	100	90
ポリエチレン重量部	20	0	15
混合方法	ミキサー混合後 成型	混合無し	成型後練和時に 混合
成型圧力(kgf/cm <sup>2</sup> )	40	40	40
成型体密度(g/cc)	0.752	0.761	0.761
PE分散指数	186	345	362

## 【0037】考察

表-2に実施例2、比較例3及び4における各成分の配合割合、混合方法、得られた成型体の密度、PE分散指数を示す。粉状ポリエチレン樹脂を予め混合した後成型した実施例2では、比較例3及び4に比べカーボンブラ

ックの50%程度未分散塊は少なくなっており、実用の分散系において40~60%程度の分散時間の短縮が可能と推定される。カーボンブラック(三菱化学(株)製「#31」)に対し、スピンドル油を添加しミキサー混合した後、加圧成型してカーボンブラック含有成型体を

得た。

【0038】比較例5及び6

スピンドル油無添加で加圧成型したものを比較例5、カ

ーボンブラックを転動造粒する際にスピンドル油を添加したものを比較例6とした。

【表3】

表-3

	実施例1	比較例1	比較例2
カーボンブラック重量部	95	100	95
スピンドル油重量部	5	0	5
混合方法	ミキサー混合後成型	無添加成型	転動造粒中 添加
成型圧力(kgf/cm <sup>2</sup> )	18.6	18.6	—
成型体密度(g/cc)	0.465	0.437	0.273
微粉量	0%	0%	0.6%
インキ篩残分(44 $\mu$ )	1.6%	4.2%	14.6%

【0039】考察

実施例3、比較例5及び6における各成分の配合割合、混合方法、成型圧力、得られた成型体の密度、インキ篩残分を表-3に示す。スピンドル油を成型前に混合した実施例3では、練和前の混合工程において44 $\mu$ 以上の凝集塊が1.6%とスピンドル油添加なし比較例5の半分以下になっており、混合工程から練和機に送るポンプ前のストレーナーの閉塞頻度が半分以下となり、装置の

停止頻度を少なくする事ができると期待できる。

【0040】実施例4

カーボンブラック(三菱化学(株)製「CF9」)に対し琥珀酸イミド(日本カーバイド社製「H646」)の10%スピンドル油溶液を添加し、ミキサー混合した後加圧成型してカーボンブラック含有成型体とした。

【0041】

【表4】

表-4

	実施例1	比較例1
カーボンブラック重量部	95	100
スピンドル油溶液重量部	5	0
混合方法	ミキサー混合後成型	—
成型圧力(kgf/cm <sup>2</sup> )	7.4	7.4
成型体密度(g/cc)	0.568	0.530
発塵有無	無し	無し
インキ篩残分(44 $\mu$ )	0.64	5.5

【0042】考察

実施例4でカーボンブラックにスピンドル油と「H64

6」の溶液を添加して成型してなる成型体は、44 $\mu$ 以上の凝集塊が0.64%と殆ど無く、ストレーナー閉塞

や配管閉塞による装置整備を殆ど実施しないで混合、練和加工が実施できる。

【0043】

【発明の効果】本発明により、カーボンブラック含有組成物の製造が容易となり、カーボンブラック取り扱い時の粉塵汚染等も防止することができる。また、本発明によれば、従来存在したカーボンブラックマスターバッチに比較して、熔融混練を行うことなく成型することがで

きるため、カーボンブラック含有量が50重量%以上とカーボンブラック含有量の高いカーボンブラック含有組成物として成型体を形成することができる。このため得られた成型体の物性の劣化を防止することができる。また加熱あるいは発熱及びこれに伴うビヒクルの相変化を伴わずに成型できるため、ビヒクルである樹脂、ワニス等の劣化も防止できる。さらに得られたカーボンブラック含有成型体はハンドリング性が極めて優れている。